

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-106331

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3205				
C 3 0 B 33/00		8216-4G		
G 0 3 F 7/08		7124-2H		
			H 0 1 L 21/ 88	A
				M

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-268390

(22) 出願日 平成5年(1993)9月30日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 佐藤 淳一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高月 亨

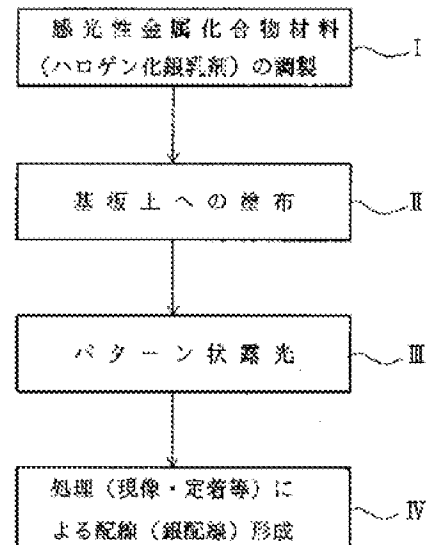
(54) 【発明の名称】 半導体装置の配線形成方法

(57) 【要約】

【目的】 ドライエッチングを用いる必要なく、高い生産性で、かつまた、アニール後に凝集の生じないようにすることも可能な半導体装置の配線形成方法を提供する。

【構成】 半導体装置の電気的導通を得る配線を形成する配線形成方法であって、分散媒に分散させたハロゲン化銀等の感光性を有する金属源を調製し、基板に塗布し、露光し、現像し、現像することによって、銀配線等の金属配線パターンを形成する。必要により、金属配線パターンを形成した後、該金属配線パターンを真空中で熱処理する。

実施例1の工程



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体装置の電氣的導通を得る配線を形成する配線形成方法であって、感光性を有する金属源を露光し、現像することによって金属配線パターンを形成することを特徴とする半導体装置の配線形成方法。

【請求項2】前記金属は銀であり、前記金属源はハロゲン化銀を含むものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の配線形成方法。

【請求項3】前記ハロゲン化銀を分散媒に分散させて前記金属源として、金属線パターンを形成することを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の配線形成方法。

【請求項4】前記金属配線パターンを形成した後、該金属配線パターンを真空中で熱処理することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体装置の配線形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の配線形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、メタル配線のストレスマイグレーション耐性、エレクトロマイグレーション耐性等を向上させた新しい配線の形成方法を提供するものであり、更に、この新しい配線の生産性の良い形成方法を提供するものである。

##### 【0002】

【従来の技術及びその問題点】半導体装置に用いる配線については、様々な問題点が指摘され、種々の要請がなされている。

【0003】例えば、アルミニウム配線に関して言えば、半導体集積回路の微細化、高集積化による配線の微細化に伴い、エレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーション、アルミニウムボイドの発生など、アルミニウム配線の信頼性が問題となりつつある。このような各マイグレーションの発生は、アルミニウム配線の粒界と密接に関わっており、微細幅の配線では幅より平均粒径の方が大きくなって、竹の節状、いわゆるバンブー構造を呈する。一方ストレスマイグレーションは配線に加わる引張応力が幅の微細化に伴って増大し、クリープ現象を生じるため、かえって発生し易いと考えられている。特に、微細配線がとるバンブー粒界構造では、配線にほぼ垂直に粒界が形成されているため、粒界に加わる応力が大きく、このため、配線の幅が細くなるほどストレスマイグレーション不良は発生しやすくなる。一方エレクトロマイグレーションも、配線電流密度の増加が必然であるため、今後信頼性の低下が懸念される。

【0004】上記のような背景で、上記問題点を解決し得る配線や配線の形成方法が望まれている。

【0005】例えば、上記背景に鑑み、アルミニウムに替わり、タングステンや銅などの新しい配線材料を使う技術が数多く提案されている。更には、1993年夏季第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集No. 2

の814頁に記載されているように、銀を使うという提案もある（同誌1p-ZY-4、小野他「大気アニールにおけるAgの凝集」）。銀を使う配線に関しては、本出願人も特願平3-258227号、同260123号で提案している。このように銀は、耐ストレスマイグレーション、エレクトロマイグレーション性も良く、アルミニウムより低抵抗であるため、次世代の配線技術として有望視されている。

【0006】しかしながら、配線を形成するために用い得る銀化合物、例えば銀のハロゲン化物は、蒸気圧が低いので、ドライエッチングに適さないという問題がある。また、銀配線パターンを形成した後に、銀を大気アニールすると凝集し易いという問題があった。

【0007】このように、銀を配線として用いる場合、解決しなければならない隘路が未だ数多くある。

##### 【発明の目的】

【0008】本発明は、前記問題点を鑑みて創案されたものであり、前記問題点を解決し、ドライエッチングを用いる必要なく、高い生産性で、かつまた、アニール後に凝集の生じないようにすることも可能な半導体装置の配線形成方法を提供することを目的とする。

##### 【問題点を解決するための手段】

【0009】本出願の請求項1の発明は、半導体装置の電氣的導通を得る配線を形成する配線形成方法であって、感光性を有する金属源を露光し、現像することによって金属配線パターンを形成することを特徴とする半導体装置の配線形成方法であって、これにより上記問題点の解決を図るものである。

【0010】この発明は、本発明者の鋭意検討によって、露光・現像により金属パターンを形成してこれを配線構造とすれば、エッチングを要せずに容易に配線パターンを形成できることに着目してなされたものである。

【0011】この発明において、感光性金属源としては、配線を構成する金属、または該金属の化合物に感光性を具備せしめたものを使用することができる。

【0012】本出願の請求項2の発明は、前記金属は銀であり、前記金属源はハロゲン化銀を含むものであることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の配線形成方法であって、これにより上記問題点の解決を図るものである。

【0013】この発明は、銀のハロゲン化物が感光性を有するという性質に着目するとともに、銀が優れた配線材料であることに基づいて、なされたものである。

【0014】本出願の請求項3の発明は、前記ハロゲン化銀をゼラチン等の親水性コロイド等の分散媒に分散させて前記金属源として、金属線パターンを形成することを特徴とする請求項2に記載の半導体装置の配線形成方法であって、これにより上記問題点の解決を図るものである。

【0015】この発明は、感光性ハロゲン化銀による銀

配線を形成する場合に、従来より写真業界で良く知られている感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることによって、本発明を好適に具体化できることに着目して、なされたものである。

【0016】本出願の請求項4の発明は、前記金属配線パターンを形成した後、該金属配線パターンを真空中で熱処理することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体装置の配線形成方法であって、これにより上記問題点の解決を図るものである。

【0017】この発明は、アニール後に配線金属が凝集し易いという問題に対しては、アニール雰囲気を変えて行えば良いと考えるに至って、なされたものである。

【0018】本発明に好適に用いることができる感光性金属化合物含有材料としては、写真技術の分野で使用されている各種ハロゲン化銀乳剤を採用できる。本発明に用いることができるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀及び塩化銀等の、通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを含有させることができる。

【0019】ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、写真技術の分野におけると同様、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれかで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、場合によっては、種粒子をつくった後成長させてもよい。

【0020】ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内の pH、pAg をコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。配線材料としての銀形成のためには、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子の形成の任意の工程でコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

【0021】ハロゲン化銀粒子の成長時にアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

【0022】ハロゲン化銀粒子は、必要に応じ、粒子を形成する過程及び／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元雰囲気におくことにより、粒子内部及び／または粒子表面に還元増感核を付与できる。

【0023】ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、

あるいは含有させたままでもよい。

【0024】ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア／シェル粒子であってもよい。

【0025】ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

【0026】ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、 $\{100\}$ 面と $\{111\}$ 面の比率は任意のものが使用できる。また、これら結晶形の複合形をもつものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよ、形成する所望の銀配線に応じて選択すればよい。

【0027】ハロゲン化銀粒子のサイズとしては各種のものを用い得るが、これも形成する所望の銀配線に応じて選択し得るものである。

【0028】粒子サイズ分布の広い乳剤（多分散乳剤と称せられる）を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤（単分散乳剤と称せられる）でもよく、乳剤を数種類混合してもよい。

【0029】ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

【0030】ハロゲン化銀乳剤は、化学増感されたものであってもよい。

【0031】ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。所望の波長域に感度を持たせることにより、配線パターンを微細化することが可能ならしめられることがある。

【0032】増感色素としては、写真業界において増感色素として知られている各種の色素を用いることができる。

【0033】ハロゲン化銀乳剤には、写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0034】ハロゲン化銀乳剤の分散媒として用いるバインダー（保護コロイド）としては、ゼラチン（オseinゼラチン、その他）を用いるのが有利である。その他、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

【0035】ハロゲン化銀乳剤には、現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物を添加できる。

【0036】乳剤には、種々の界面活性剤を用いることができる。

【0037】乳剤には、種々の溶媒を加えることがで

き、例えば、高沸点有機溶媒、低沸点、及び／または水溶性有機溶媒を用い、例えばこれをゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散し、添加できる。

【0038】溶媒としては、フェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、水溶性有機溶媒として、エタノール、メタノールなどがある。

【0039】処理剤としては、現像液として、ハイドロキノン、メトール、フェニドン等の汎用の現像主薬を含むものを通常の黒白写真感光材料の現像の場合と同様に用いることができる。熱現像や、焼け出し銀の形成の手法を用いてもよい。定着液についても、同様に、チオ硫酸ナトリウム（ハイポ）や、これに亜硫酸ナトリウムを加えたもの等を、写真業界における手法に従って用いることができる。

#### 【作用】

【0040】本発明においては、感光性を有する金属源を露光し、現像することによって金属配線パターンを形成して配線を得るので、エッチングを要せずに容易に配線パターンを形成できる。

#### 【実施例】

【0041】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は当然のことながら以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で各種の態様をとることができ、配線の構造、形成条件、金属源の種類等は適宜変更可能であることは言うまでもない。

#### 【0042】実施例1

この実施例は、銀のハロゲン化物を感光性金属源として用いた例である。ハロゲン化銀は、長年銀塩写真で使用されて来ているように、可視光以下の短波長光に対して感光性を有する。あるいは、通常の分光増感技術を用いて、所望の波長の光に感光性をもつように設計することができる。従って、銀のハロゲン化物を適当な分散媒（ゼラチン類）に溶かし、レジストのようにスピコートして、半導体基板ウエハ等に塗り、ステッパー（投影露光装置）で露光して、現像液で現像、ハイポ等で定着してやれば、ドライエッチングを用いずに銀配線パターンが形成できる。よって本実施例ではこのような考え方を具体化して、銀配線を形成した。

【0043】また、本実施例では銀配線をアニールする際、大気中でなく、真空中で行うようにした。このため、酸素の影響がなく、凝集を抑えることができた。

【0044】この実施例は、図1に示すように、感光性金属化合物材料（ハロゲン化銀乳剤）の調製1を行い、これを基板上に塗布する工程11を行い、パターン状露

光111を施し、処理（現像・定着等）による配線（銀配線）形成1Vを行ったものである。

【0045】以下に図2ないし図4を参照して、本実施例を具体的に説明する。まず図2を参照する。

【0046】Si基板101に図示しない各種の素子を形成し、SiO<sub>2</sub>から成る層間絶縁膜102を通常の方法で形成し、これも通常のリソグラフィードライエッチング技術を用いて、開口部103を形成した基板を用意した。このような試料を用いて以下に述べるように配線形成を行った。

【0047】塩化銀単結晶を分散媒としてのゼラチンに分散させたエマルジョン（AgCl1gにゼラチン5gの割合及び適量の純水を加えたもの）を用意した。ここで特に説明はしないが、通常の銀塩写真で用いられているように、各種の増感剤とインヒビターを添加してもよい。

【0048】次にスピコーターを用いて、このエマルジョンを前記基板にスピコートした後、乾燥させる。ここで、スピコートしやすくするために、前記エマルジョンに適当な有機溶剤を加えてもよい。

【0049】この時、液状のエマルジョンであるため、前記基板の開口部103にもこのエマルジョン104は入り込み、完全に開口部103内に溜まって、図3のようになる。よって本実施例では、開口部の埋め込み不良であるとか、平坦化不良であるとか言う問題は生じず、ボイド（空隙）による配線劣化の問題もない。

【0050】次にステッパー（投影露光装置）を用いて、必要パターンを露光し、現像、定着を施すことによって、ハロゲン化物は除去され、銀配線105が形成され、図4の乳剤パターンが得られた。

【0051】本実施例では、次のⅰ、ⅱの工程を各々別途用いて実施したが、いずれも良好な銀パターンが得られた。

【0052】ⅰ強光度で露光し、焼き付ける。この焼付けにより、銀が現像される形になり、いわゆる「焼け出し銀」による銀パターンが形成される。

ⅱ強光度で露光し、現像液を用いて現像し、定着液を用いて定着する。これにより銀パターンが形成される。

【0053】次に真空中でアニールすれば、凝集することなく、銀配線が完成する。本実施例では、100Paの真空中で、400℃に加熱してアニールを行った。アニールによりやや形状は小さくなるが、良好な配線が得られた。

【0054】本実施例によれば、従来技術の隘路となっていたドライエッチングを用いることもなく、銀の凝集を引き起こすこともなく銀配線が形成できる。従って、超LSIを信頼性の良いプロセスで生産性良く製造することができる。

#### 【0055】実施例2

本実施例は、実施例1と同じ試料（図2）を用いて、以

下のように配線を形成した。

【0056】本実施例では塩化銀単結晶を分散媒としてのゼラチンに分散させたエマルジョン（ $\text{AgCl}$   $\times$   $\text{Br}$   $\times$   $\text{I}$   $\times$   $1\text{g}$ にゼラチン $5\text{g}$ の割合及び適量の純水を加えたもの）を用意した。ここで特に説明はしないが、通常の銀塩写真で用いられているように、各種の増感剤とインヒビターを添加してもよい。ここで塩化銀を用いたのは、感度がハロゲン化銀で一番良いとされているからである。

【0057】次にスピンのコーターを用いて、このエマルジョンを前記基板にスピコートした後、乾燥させる。ここで、スピコートしやすいように、前記エマルジョンに適当な有機溶剤を加えてもよい。

【0058】この時、実施例1と同様、エマルジョンであるため前記基板の開口部103にもエマルジョン104は入り込み、図3のようになる。

【0059】次にステッパーを用いて、必要なパターンを露光し、現像、定着を施せば、ハロゲン化物は除去され、図4に示すように銀配線105が形成される。

【0060】次に真空中でアニールすれば、凝集することなく、銀配線が完成する。このアニールは実施例1と同様に行った。

#### 【0061】実施例3

本例は、バリアメタルを予め形成した例である。図2に示した構造の試料を用いて、バリアメタルとしてTi/TiN又はTi/TiONを通常のスパッタ法やCVD法で形成した。次にパターニングを施し、これによって図5に示すバリアメタル106を有する構造とした。

【0062】以下、実施例1と同じように塩化銀単結晶を分散媒としてのゼラチンに分散させたエマルジョン（ $\text{AgCl}$   $1\text{g}$ にゼラチン $5\text{g}$ の割合及び適量の純水を加えたもの）を用意した。ここで特に説明はしないが、通常の銀塩写真で用いられているように、各種の増感剤とインヒビターを添加してもよいことは同様である。

【0063】次にスピンのコーターを用いて、このエマルジョンを前記基板にスピコートした後、乾燥させる。ここで、スピコートしやすいように、前記エマルジョンに適当な有機溶剤を加えてもよい。

【0064】この時、エマルジョンであるため前記基板

の開口部103にもエマルジョン104は入り込み、図6のように感光性金属化合物材料104であるハロゲン化銀104が塗布された形になる。

【0065】次にステッパーを用いて、必要パターンを露光し、現像、定着を施せば、ハロゲン化物は除去され、銀配線106が形成される（図7）。

【0066】次に真空中でアニールすれば、凝集することなく、銀配線が完成する。アニールにより、やや形状は小さくなるのは、前記各例と同様である。

#### 【0067】

【発明の効果】本発明によれば、ドライエッチングを用いる必要なく高い生産性で、かつまた、アニール後に凝集の生じないようにすることが可能な半導体装置の配線形成方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の工程を示す図である。

【図2】 実施例1の工程を順に試料の断面図で示すものである（1）。

【図3】 実施例1の工程を順に試料の断面図で示すものである（2）。

【図4】 実施例1の工程を順に試料の断面図で示すものである（3）。

【図5】 実施例3の工程を順に試料の断面図で示すものである（1）。

【図6】 実施例3の工程を順に試料の断面図で示すものである（2）。

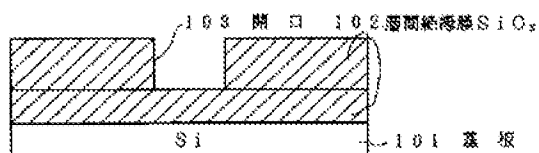
【図7】 実施例3の工程を順に試料の断面図で示すものである（3）。

#### 【符号の説明】

- I 感光性金属化合物材料（ハロゲン化銀乳剤）の調製
- II 基板上への塗布
- III パターン状露光
- IV 処理（現像・定着等）による配線（銀配線）形成
- 101 基板
- 102 層間絶縁膜（ $\text{SiO}_2$ ）
- 103 開口
- 104 感光性金属化合物材料（ハロゲン化銀乳剤）
- 105 金属配線（銀配線）

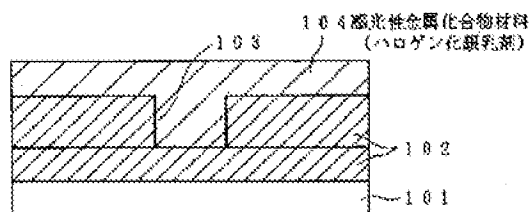
【図2】

実施例1の工程（1）



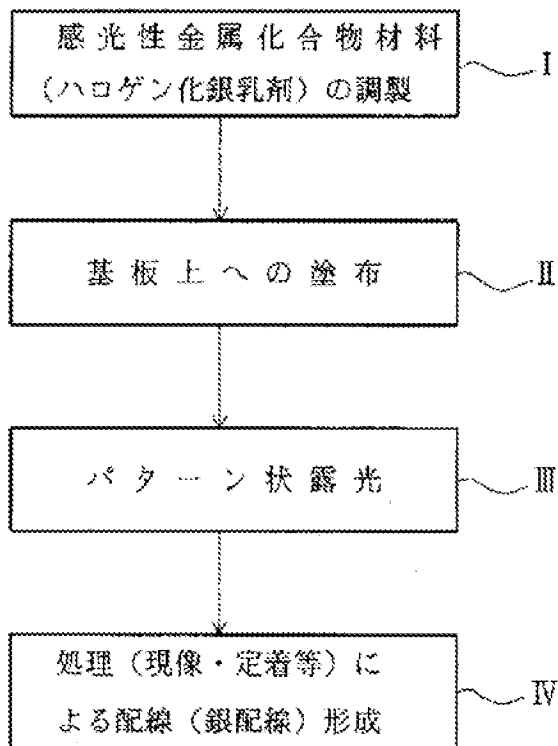
【図3】

実施例1の工程（2）

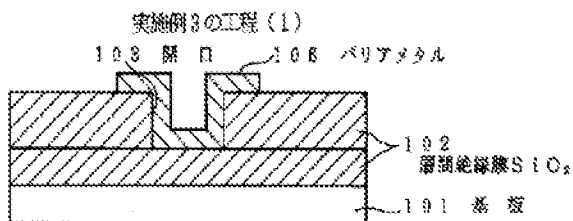


【図1】

実施例1の工程

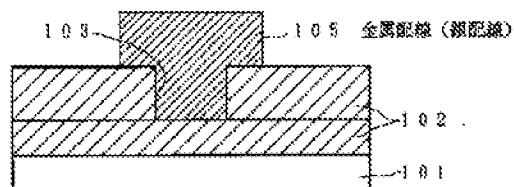


【図5】



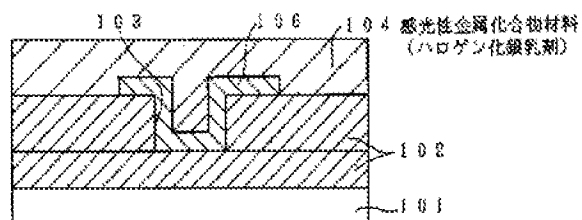
【図4】

実施例1の工程(3)



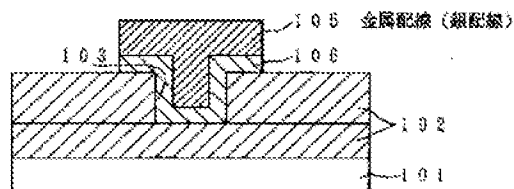
【図6】

実施例3の工程(2)



【図7】

実施例3の工程(3)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

// C01G 5/02

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所